Einwirkung von Hydrazin auf β-Naphtimidoaether.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT

VON

Alfred Salomon
aus Potsdam.

BERLIN 1895.
C. VOGTS BUCHDRUCKEREI (DR. E. EBERING).
Linkstrasse 16.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

Meiner lieben Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0008

I. Theoretischer Teil.

1. Einleitung — Darstellung der Imidoaether — Verhalten derselben gegen Wärme, Wasser, Säuren, Alkohol und Essigsäureanhydrid.

Bevor ich auf die Ergebnisse meiner experimentellen Untersuchungen über die Einwirkung des Hydrazins auf den β-Naphtimidoaether eingehe, sei es mir gestattet, einiges über die Imidoaether[1]) im allgemeinen, sowie über die Einwirkung des Phenylhydrazins und Hydrazins auf dieselben vorauszuschicken.

Eine kurze Mitteilung von H. Backunts (oder Beckurts)[2]) und R. Otto[3]), dass durch Einleiten von Salzsäuregas in eine absolut-alkoholische Lösung der Nitrile Säureaether entständen, führte zu der Ent-

[1]) Pinner „Imidoaether", Berlin, Robert Oppenheim 1892. Dieses Werkes habe ich mich bei der Abfassung dieser Einleitung vorzugsweise bedient; auch sind die meisten der übrigen Literaturangaben demselben entnommen.

[2]) vergl. Pinner „Imidoaether" S. 1.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 1590.

deckung der so ausserordentlich reaktionsfähigen Körper, der Imidoaether, durch Pinner und Klein.

Klein wollte nach der von B. und O. angegebenen Methode den Trichlorvalerolactinsäureester

$$CH_3.CHCl.CCl_2.CH(OH).CO.O.C_2H_5$$

darstellen. Er liess zu diesem Zweck die mit Salzsäure gesättigte alkoholische Lösung von Butylchloralcyanhydrin:

$$CH_3.CHCl.CCl_2.CH(OH).CN$$

über Nacht in einem verschlossenen Gefässe stehen. In den ausgeschiedenen prachtvollen Nadeln erkannte er den Repräsentanten einer neuen Klasse von Verbindungen, die durch Wasser sehr schnell zersetzt werden, es war dies der salzsaure Trichlorvalerolactimodoaether[4]):

$$CH_3.CHCl.CCl_2.CH(OH).C\begin{matrix}NH\\ \diagdown\\ OC_2H_5\end{matrix}.HCl.$$

Auf diese Weise konnte nun eine grosse Zahl von Nitrilen in salzsaure Imidoaether übergeführt werden.

Bei den in Ortho-Stellung zur Cyangruppe substituierten aromatischen Nitrilen war die Umwandlung nicht immer ausführbar; in der aliphatischen Reihe ist die Reaktion stets eingetreten, sogar bei dem Nitril der Bernsteinsäure, die in ihren Derivaten sonst viel Aehnlichkeit mit der Phtalsäure, der Orthodicarbonsäure des Benzols, zeigt[5]).

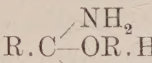
Ein Gemisch von 1 aeq Nitril uud 1 aeq Alkohol vermag gerade 2 aeq Salzsäure zu absorbieren. Die

---

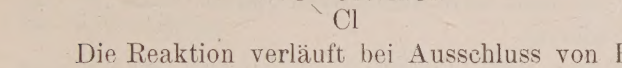
[4]) Pinner „Imidoaether" S. 1 u. 39.

[5]) so in den Anhydriden, Imiden, Aniliden, Aminsäuren, etc.

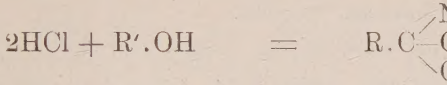
aus der mit Salzsäure übersättigten Lösung sich ausscheidenden krystallisierten Verbindungen erwiesen sich als salzsaurer Chloramidoaether[6]):



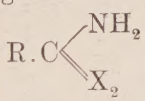
Die Reaktion verläuft bei Ausschluss von Feuchtigkeit gewöhnlich quantitativ nach folgender Gleichung:



Die salzsauren Chloramidoaether sind sehr leicht zersetzlich, rauchen stark an der Luft und gehen unter Abspaltung von 1 mol Salzsäure in die salzsauren Imidoaether über:



In dieser Eigenschaft sind sie den schon vorher bekannten Amidohalogenen:

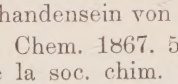


sehr ähnlich.

Die Amidohalogene sind krystallisierende Substanzen, welche von Engler[7]) und Henry[8]) gleichzeitig

---

[6]) Durch Analyse des Benzenyloxisobutylchloramids:



hat Pinner das Vorhandensein von 2 mol HCl nachgewiesen.

[7]) Zeitschr. f. Chem. 1867. 506.

[8]) Bulletin de la soc. chim. [2] VII, 85.

durch direkte Einwirkung von Halogenwasserstoff (besonders HBr und HJ) auf Nitrile, von Wallach[9]) aus Säureamiden und Phosphorpentachlorid dargestellt wurden. Gerhardt[10]) hat dieselben schon vorher beobachtet, sie aber nicht in analysierbarem Zustande darstellen können.

Wegen ihrer starken Zersetzlichkeit sind die salzsauren Chloramidoaether auch nur in einzelnen Fällen genauer beobachtet worden.

Zur Darstellung der salzsauren Imidoaether ist es vorteilhaft, nur wenig mehr als 1 mol Salzsäuregas anzuwenden.

Die freien Imidoaether lassen sich aus ihren salzsauren Salzen durch Eintragen derselben in eine 33 %ige Pottaschelösung meist leicht darstellen.

Vor einigen Jahren ist von Tafel und Enoch[11]) eine zweite Methode zur Bereitung der Imidoaether aufgefunden worden. Sie besteht in der Einwirkung der Alkyljodide auf die Silbersalze der Säureamide:

$$R.CO.NH.Ag + R'J = R.C\begin{matrix}NH\\OR'\end{matrix} + AgJ.$$

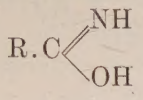
Es entstehen hierbei nicht die zu erwartenden Alkylderivate der Säureamide.

Da nun umgekehrt beim Erwärmen der salzsauren Imidoaether für sich durch die vorhandene Salzsäure eine Spaltung in Alkylchlorid und Säureamid stattfindet:

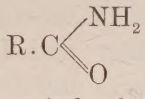
$$R.C\begin{matrix}NH\\OR'\end{matrix} HCl = R.CO.NH_2 + R'Cl,$$

[9]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 184,1.
[10]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 108,214.
[11]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIII, 103.

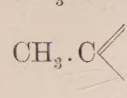
so ist man zu der Annahme berechtigt, dass die in anderer Form nicht bekannten Imidohydrine:



den Säureamiden:

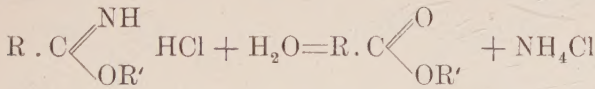


tautomer, nicht isomer sind, obgleich zwei Reihen isomerer Alkylderivate vorkommen[12]), z. B.: Aethylacetamid $CH_3.CO.NH.C_2H_5$ Sdp. 205° und Acetimidoaethylaether



Sdp. 92°—95°.

Die salzsauren Imidoaether sind krystallisierte Verbindungen, welche durch Wasser, leichter und schneller durch Säuren[13]), in Säureaether und Salmiak zerlegt werden:



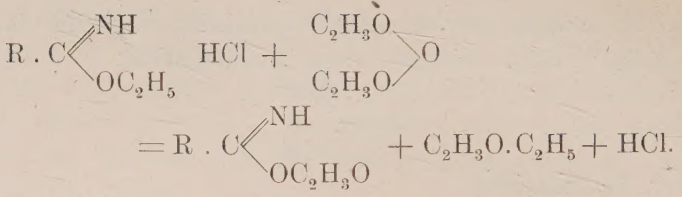
Es ist daher bei der Darstellung und Aufbewahrung derselben jede Spur von Feuchtigkeit zu vermeiden.

Alkohol wirkt, wenn auch langsamer, so doch in ähnlicher Weise ein, ebenfalls unter Zerlegung der Salze in Säureester und Salmiak.

Durch Essigsäureanhydrid wird in den salzsauren Imidoaethern die Alkylgruppe gegen Acetyl ausgetauscht unter Bildung von Imidoacetaten:

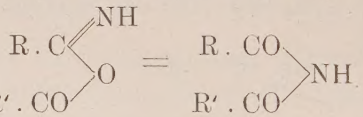
---

[12]) s. Abschnitt 2 dss. Teils.
[13]) vergl. H. Backunts u. R. Otto.

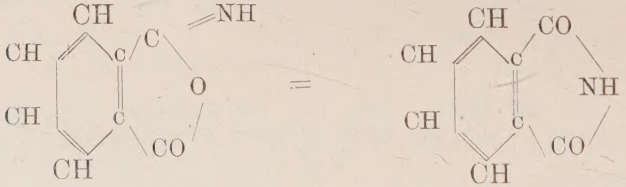


2. Diskussion der Konstitutionsformeln der Säureamide, Imidoaether und Imidoacetate (Tautomerie, Isomerie und Desmotropie).

Die Imidoacetate sind identisch, also tautomer[14]) mit den bis jetzt bekannten sekundären Säureamiden:



Eine Analogie zu dieser Tautomerie zeigen die beiden, auf Grund chemischer Reaktionen als gleichzeitig gültig angenommenen rationellen Formeln für das Phtalimid:



Es scheinen überhaupt die Atomgruppen:

$$-CO-NH-CO- \quad \text{und} \quad -CO-\underset{|}{CH}-CO-$$

den bisherigen Annahmen nach leicht in die Formen:

$$-\underset{\|}{C}(NH)-O-CO- \quad \text{und} \quad -C(OH)=\underset{|}{C}-CO-$$

überzugehen.

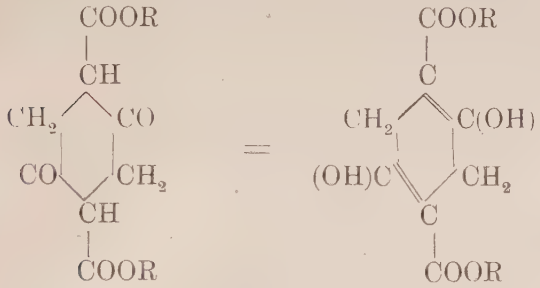
Die Tautomerie der Atomgruppe:

$$-C(OH)=C-CO-$$

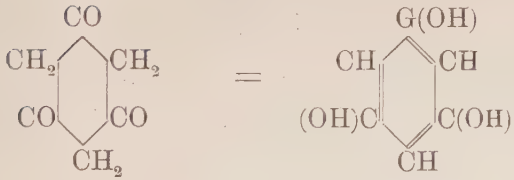
[14]) resp. desmotrop, vergl. S. 14 Desmotropie.

ist durch Baeyer in seinen Untersuchungen über den Succinylbernsteinsäureaether[15]) und das Phloroglucin[16]) und durch Merling in seiner Arbeit über das Dihydroresorcin[17]) nachgewiesen worden, so z. B. an folgenden Verbindungen:

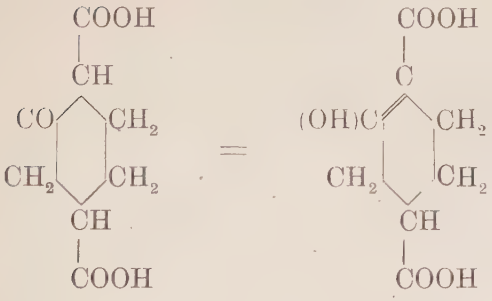
Succinylbernsteinsäureaether



Phloroglucin

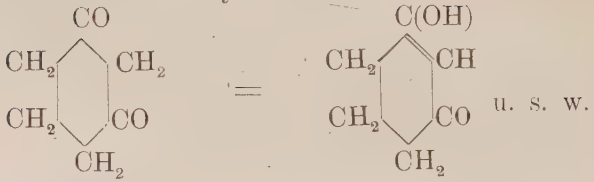


Tetrahydrooxyterephtalsäure



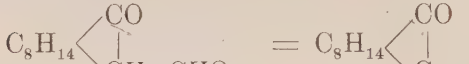
[15]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 2687.
[16]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 159.
[17]) Ann. d. Chem. und. Pharm. 278, 20.

Dihydroresorcin



u. s. w.

Auch der Formylcampher[18]) zeigt in seinen Reaktionen diese Tautomerie:



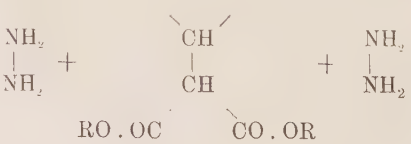
[19]).

Wird der Atomkomplex: $-C(OH)=C-CO-$ — z. B.

[18]) Claisen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22,533, 3281; 23 Ref. 39.

[19]) Für den Malonester ist eine andere als die 1,3 Diketonformel bisher kaum in Betracht gekommen. Über die Konstitution des Acetessigesters wird noch vielfach gestritten und scheint die Frage zur Zeit noch nicht wirklich erledigt zu sein. Die von Geuther (Ber. 21, Ref. 295) angenommene Hydroxylformel wurde von Nef (Ann. 266,52 und 276,200) wieder aufgenommen. Der von letzterem geführte Beweis für das Vorhandensein der Hydroxylgruppe wird indessen von vielen Forschern angefochten, so z. B. von Claisen (Ann. 277,165) und Pechmann (Ann. 278,223), die nur die Ketonformel gelten lassen. Perkin (Journal of the chemical society 1892 LXI, 801) dagegen sagt: „the two formulae may be called tautomeric".

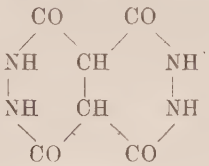
An dieser Stelle möchte ich bemerken, dass Herr stud. Pohl zur Zeit auf meine Veranlassung mit einer Untersuchung beschäftigt ist, bei der die Diketopropenylgruppe ebenfalls eine wichtige Rolle spielt. Es handelt sich nämlich um die Einwirkung des Hydrazins auf den Acetylentetracarbonsäureester:



durch Abspaltung eines Carboxyls - zerstört, so verschwinden die tautomeren Eigenschaften: wenigstens zeigten die aus den obigen durch Abspaltung von CO_2 entstandenen Verbindungen keine Tautomerie.

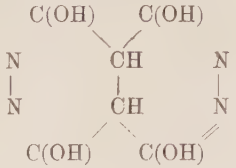
Die Analogie der beiden Gruppen: — CO — NH — CO — und — CO — CH — CO —, besonders in den
|
Reaktionen, könnte möglicherweise zu der Annahme

Wir haben bei dieser Gelegenheit eine Verbindung erhalten, der den Analysen nach folgende Formel zukommt:



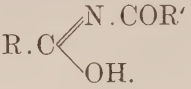
Während nun die Methinwasserstoffatome des Esters nur schwierig (nur bei Anwendung von Natriumaethylat) durch Na ersetzbar sind, ist die neue Verbindung eine so starke Säure, dass sie sogar kohlensaure Alkalien zersetzt.

Die Annahme, dass hier vielleicht eine Umlagerung in die folgende Form stattgefunden habe:

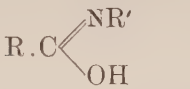


hat sich nicht bestätigt, da die Säure in den bisher untersuchten Salzen (Ca- und Ba-salz) nur zweibasisch ist. Wir sind gegenwärtig damit beschäftigt, Verbindungen herzustellen, in denen diese Methinwasserstoffatome fehlen, also Alkylderivate und eine ungesättigte Verbindung. Die Einwirkung von Phenyl- und Tolylhydrazin lieferte weniger interessante Körper; indessen möchte ich die näheren Angaben Herrn Pohl überlassen.

führen, dass den Säureimiden und somit auch den Imidoacetaten folgende Konstitutionsformel zukäme:

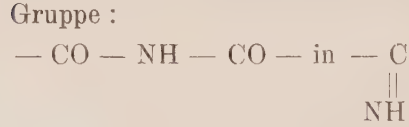


Indessen müsste man dann den Imidoaethern die Formel:



zuschreiben, was sehr unwahrscheinlich ist, da das Vorhandensein einer Oxalkylgruppe aus den Reaktionen des folgenden Abschnittes evident wird.

Auch sind komplizierte Umlagerungen, wie die der Gruppe:



häufiger beobachtet und von Jacobson als Desmotropie[20]) bezeichnet worden.

Auffallend mag vielleicht anfangs die Thatsache erscheinen, dass die freien Imidoaether und die Alkylderivate der Säureamide, wie oben erwähnt, nicht identisch sind, während die Säurcamide selbst tautomer auftreten. Dieses ist indessen nicht abnorm; denn es giebt mehr Fälle, in denen durch Eintritt von Alkylen an Stelle eines Wasserstoffatoms die Bedingungen für die Tautomerie aufgehoben werden und infolgedessen Isomerie eintritt, so z. B. kommen der Blausäure die beiden Formeln:

C . NH und H . CN

[20]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 1732 u. 21, 2628.

zu. Dagegen sind die beiden Methylderivate derselben:

$C . NCH_3$ (Isoacetonitril) und $CH_3 . CN$ (Acetonitril)

verschieden.

Aus dem Vorhergehenden ersehen wir also, dass das Vorkommen von Tautomerie von gewissen Atomgruppen abhängig ist. Während dieselbe in dem einen Falle durch Eintritt eines Alkyls an Stelle eines Wasserstoffatoms aufgehoben wurde, wurde in dem anderen Falle durch den Eintritt eines Carbonyls von neuem eine für Tautomerie (resp. Desmotropie) hinreichende Bedingung geschaffen.

3. Verhalten der Imidoaether gegen Ammoniak, Amine und Hydroxylamin.

Unter allen Zersetzungen der Imidoaether sind die durch Ammoniak, Amine und Hydroxylamin bewirkten bisher am eingehendsten untersucht worden. Die wichtigsten der bei diesen Reaktionen entstehenden Derivate, die Amidine, sind Säureamide, in welchen der Carbonylsauerstoff durch die zweiwertige Gruppe NH oder NR vertreten ist und die daher starke Basicität besitzen.

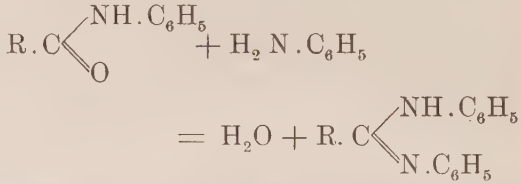
Einige Amidine waren schon vor den Imidoaethern bekannt. Das erste wurde von Strecker[21]) durch Erhitzen von salzsaurem Acetamid hergestellt und als salzsaures Acediamin[22]) bezeichnet. Ausser diesem waren noch zwei nicht substituierte Amidine vorhanden, nämlich das salzsaure Formamidin und das

[21]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 103, 325.
[22]) jetzt: „Acetamidin“ genannt.

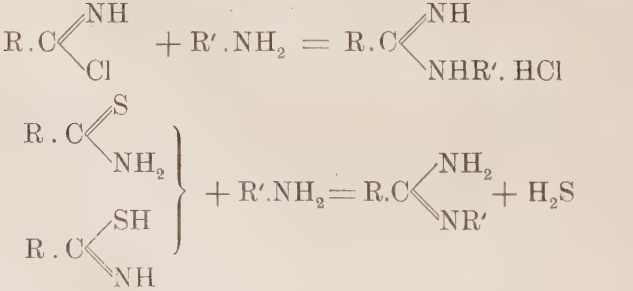
Phenylacetamidin. Ersteres erhielt Gauthier[23]) durch Erwärmen des Hydrochlorids der Blausäure, letzteres gewann Bernthsen[24]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Thiophenylacetamid.

Mono- und Disubstituierte Amidine waren schon mehrfach nach verschiedenen Methoden dargestellt worden.

A. W. v. Hofmann[25]) stellte substituierte Amidine mit aromatischen Radikalen durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Gemenge von Säureamiden oder Aniliden und Aminen dar, wobei das Phosphortrichlorid lediglich wasserentziehend wirkte:



Wallach[26]) und Bernthsen[27]) erhielten Amidine, indem sie Ammoniak und primäre Amine auf Imidchloride, Thioamide und Isothioamide einwirken liessen:



[23]) Compt. rend. 65, 472.
[24]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 184, 321.
[25]) Zeitschr. f. Chemie 1866, 161.
[26]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 184, 121.
[27]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 184, 313.

Ferner fand Wallach[28]) durch eine grosse Reihe von Versuchen, dass die Strecker'sche Reaktion sehr verallgemeinerungsfähig ist. Es lassen sich nämlich die Amidine durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in Säureamide oder Anilide darstellen, besser jedoch durch Erhitzen derselben mit den salzsauren Salzen der Amine. Dieses Verfahren ist gleichzeitig eine vorteilhafte Modifizierung der Hofmannschen Methode.

Eine andere Darstellungsweise wurde von Wichelhaus[29]) angeregt und von Bernthsen[30]) erfolgreich durchgeführt. Es ist dies die Gewinnung der Amidine durch Erhitzen der Nitrile mit den salzsauren Aminen oder dem Chlorammonium:

$$R\,.\,CN + R'\,.\,NH_2.HCl = R\,.\,C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NHR'.HCl.\end{matrix}$$

Der Zusammenhang dieser Methode mit der zuvor genannten ist ohne weiteres ersichtlich.

Auch durch Kochen von Isonitrilen mit Aminen können Amidine erhalten werden[31])

$$C.NR + R'NH_2 = C\,.\,H\begin{matrix}\diagup NR \\ \diagdown NHR'.\end{matrix}$$

Indessen die bequemste und ergiebigste Art der Darstellung ist die von Pinner angegebene, nämlich: durch Behandeln der salzsauren Imidoaether mit Ammoniak oder Aminbasen.

---

[28]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15,208.

[29]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3,4.

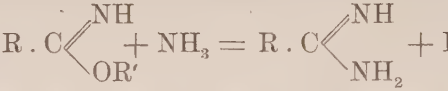
[30]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9,429; 10,1235 u. Bernthsen u. Trompetter, ibid. 11,1756.

[31]) vergl. V. v. Richter, organ. Chemie 6. Aufl. 1891, pag. 671.

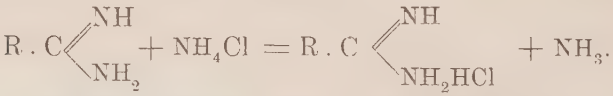
Die Einwirkung von Ammoniak geht in 3 Phasen vor sich:

Durch 1 aeq Ammoniak wird zunächst die Salzsäure gebunden und der Imidoaether frei gemacht:

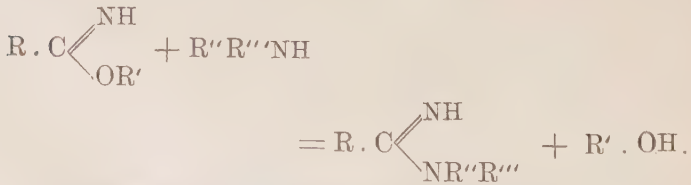
Ein zweites aeq Ammoniak bewirkt die Umwandlung des Imidoaethers in Amidin und Alkohol:



Da nun das Amidin eine stärkere Base ist als das Ammoniak, so zerlegt es den intermediär gebildeten Salmiak sofort und es entsteht salzsaures Amidin und Ammoniak:

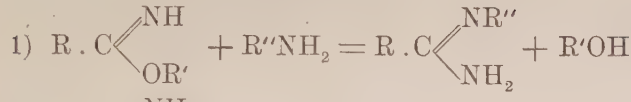


Infolge dieser Regeneration des Ammoniaks genügt ein geringer Ueberschuss desselben zur vollständigen Umwandlung der Imidoaether. Bei Einwirkung von sekundären Aminen gestaltet sich der Verlauf der Reaktion vollkommen analog, es entstehen unsymmetrisch disubstituierte Amidine:

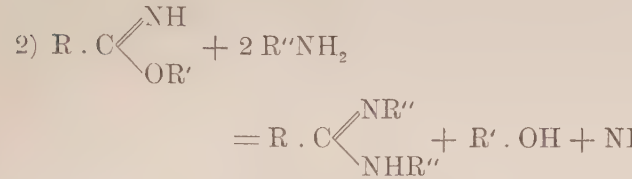


Dagegen bei Anwendung primärer Amine auf Imidoaether entstehen je nach der Dauer der Einwirkung und der Temperatur einfach substituierte oder

symmetrisch disubstituierte Amidine, indem auch die Imidogruppe ausgetauscht wird:



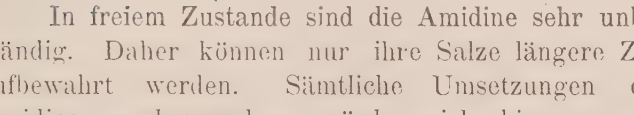
1) $R.C\begin{cases}NH\\OR'\end{cases} + R''NH_2 = R.C\begin{cases}NR''\\NH_2\end{cases} + R'OH$



2) $R.C\begin{cases}NH\\OR'\end{cases} + 2\,R''NH_2 = R.C\begin{cases}NR''\\NHR''\end{cases} + R'.OH + NH_3.$

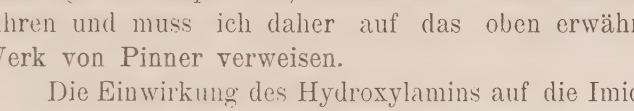
In freiem Zustande sind die Amidine sehr unbeständig. Daher können nur ihre Salze längere Zeit aufbewahrt werden. Sämtliche Umsetzungen der Amidine zu besprechen, würde mich hier zu weit führen und muss ich daher auf das oben erwähnte Werk von Pinner verweisen.

Die Einwirkung des Hydroxylamins auf die Imidoaether erfolgt in der Weise, dass das leicht austauschbare Imid durch die Oximidogruppe $=N(OH)$ ersetzt wird unter Bildung von Oximidoaethern, welche mit Lossens Hydroxamsäureaethern identisch sind:



$R.C\begin{cases}NH\\OR'\end{cases} + NH_2(OH) = R.C\begin{cases}N(OH)\\OR'\end{cases} + NH_3.$

Durch das frei werdende Ammoniak wird ein Teil des Oximidoaethers in Amidoxim[32]) umgewandelt:



$R.C\begin{cases}NOH\\OR'\end{cases} + NH_3 = R.C\begin{cases}NOH\\NH_2\end{cases} + R'OH.$

Auch aus den Amidinen wurden sie durch Hydroxylamin erhalten.

[32]) Von Lossen in der gleichen Weise, von Tiemann durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrile dargestellt.

4. Verhalten der Imidoaether gegen Phenylhydrazin und Hydrazin.

Vor mehr als 10 Jahren hat Pinner die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Imidoaether einer Untersuchung unterworfen[33]) und dabei Reaktionen erhalten, die folgenden beiden Gleichungen entsprechen:

$$1.\ R.C\begin{cases}NH\\OR'\end{cases} + C_6H_5.NH_2.NH_2$$

$$= R.C\begin{cases}NH\\NH.NH.C_6H_5\end{cases} + C_2H_5.OH$$

$$2.\ R.C\begin{cases}NH\\OR'\end{cases} + 2\,C_6H_5.NH_2.NH_2$$

$$= R.C\begin{cases}N.NH.C_6H_5\\NH.NH.C_6H_5\end{cases} + C_2H_5.OH + NH_3.$$

Starke Verharzung und leichte Oxydierbarkeit der entstehenden Produkte machten viel Schwierigkeiten und verursachten grosse Verluste, so dass diese Umsetzungen nicht näher untersucht wurden.

Da nun inzwischen durch die bekannten Untersuchungen von Curtius und Thiele das Hydrazin ein bequem zu beschaffender Handelsartikel geworden ist, so hat Herr Professor Pinner, auf dessen Veranlassung vorliegende Arbeit unternommen wurde, die früheren Untersuchungen mit diesem wieder aufgenommen.

Die Einwirkung des Hydrazins auf die Imidoaether ist durch die bereits veröffentlichten Arbeiten[34])

---

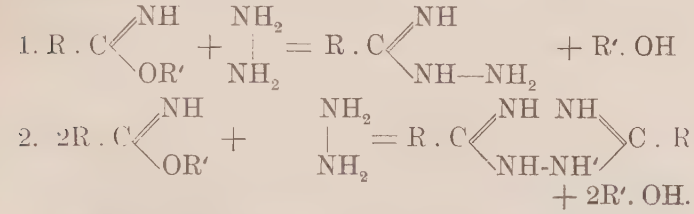
[33]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 182, 2002.

[34]) A. Pinner, Ber. d. deutsch. Ges. 26,2126; 27,984; A. Pinner u. N. Caro, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27,3273; Nikodem Caro, Inauguraldissertation-Rostock, Berlin 1894.

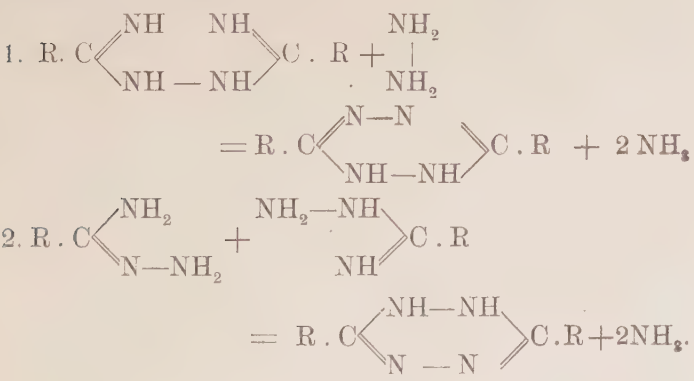
schon so eingehend untersucht, dass ich an diesen eine gute Stütze für meine Arbeit fand.

Bei der Einwirkung von Hydrazin auf Benz-, p-Tolenyl- und Furylimidoaether wurden als Hauptprodukte das Mono-(benzenyl, etc.-)-hydrazidin, das Di-(-)-hydrazidin und das Di-(-)-dihydrotetrazin erhalten.

Die Reaktionsgleichungen für das Mono- und Dihydrazidin sind:

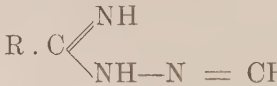


Für die Entstehung des Dihydrotetrazins sind in der Inauguraldissertation von N. Caro zwei Möglichkeiten angegeben, die durch folgende Gleichungen dargestellt werden:



Die letztere Gleichung wird daselbst als die weniger wahrscheinliche betrachtet.

Aus dem Mono-hydrazidin wurden ausser Salzen Aldehydkondensationsprodukte:



die Lossenschen Tetrazotsäuren:

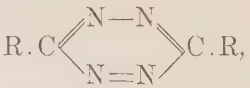
[35]).

und Triazole:

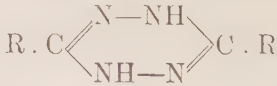
dargestellt.

Aus dem Di-hydrazidin wurden ebenfalls Salze, Triazole, Tetrazotsäuren, ausserdem Acetylverbindungen bereitet.

Das Dihydrotetrazin, welches eine Hydrazoverbindung darstellt, ging durch Oxydation sehr leicht in die entsprechende Azoverbindung, das Tetrazin, über:



beim Kochen mit Salzsäure entstand aus demselben die isomere Verbindung, das Isodihydrotetrazin:

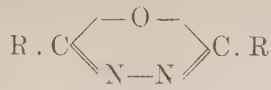


welche im Gegensatz zur Hydrazoverbindung eine Acetylverbindung liefert und nicht zum Tetrazin oxydierbar ist.

---

[35]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 263, 101.

Ferner wurde aus dem Dihydrotetrazin durch Einwirkung konzentrierter Säuren das Biazoxol:



erhalten.

II. Experimenteller Teil.

1. Ausgangsmaterial.

β-Naphtonitril [36]).

Das β-Naphtonitril wurde nach der Methode von Sandmeyer [37]) dargestellt.

Zu der heissen Lösung von 250 g krystallisierten Kupfervitriol in $1^1/_2$ Liter Wasser in einer geräumigen Porzellanschale wurden unter dem Abzuge 280 g fein gepulvertes 96 %iges Cyankalium zugesetzt. Es fand eine stürmische Entwickelung von Cyangas statt, welches sich durch eine über der Schale brennende Leuchtgasflamme sofort entzündete und mit violett umsäumter Flamme abbrannte. Die zurückbleibende klare Lösung war von weingelber Farbe. Diese wurde nun in einem 5-Literkolben mit Rückflusskühler auf etwa 90° erhitzt. Darauf wurde mit Hülfe eines Tropftrichters unter tüchtigem Schütteln eine Diazo-β-naphtylchloridlösung langsam zugegeben.

Die letztere wurde bereitet, indem zu einer Lösung von 179, 5 g β-Naphtylaminchlorhydrat in etwa $1^1/_2$ Liter Wasser und 140 g Salzsäure vom spez. Gew. 1,125 unter starker Eiskühlung, so dass die Tem-

[36]) Merz u. Mühlhäuser, Zeitschr. f. Chemie 1869, 70.
[37]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17,2653.

peratur 5° nicht überschritt, eine Lösung von 70 g Natriumnitrit in 200 g Wasser tropfenweise zugesetzt wurde.

Aus dem Reaktionsgemisch wurde dann das rohe Nitril durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen. Dasselbe erstarrte zum Teil im Kühlrohre. Es musste daher durch zeitweises Abstellen resp. Regulieren der Kühlung eine Verstopfung des letzteren verhütet werden. Das rosa gefärbte Reaktionsprodukt wurde, in Aether gelöst, zur Zerstörung von Isonitril mit Salzsäure geschüttelt, mit verdünnter Natronlauge und Wasser nachgewaschen, darauf durch Fraktionieren gereinigt. Die Ausbeute betrug etwa 60 % der theoretisch berechneten Menge [38]).

Der Prozess ist folgender:

$$C_{10}H_7N{=}N.Cl + KCN = C_{10}H_7CN + KCl + N_2.$$

Das β-Naphtonitril ist farblos, schmilzt bei 66,5° und siedet bei 304° — 305°, ist in Alkohol und Aether leicht löslich, ziemlich leicht in heissem Ligroïn.

Zur Darstellung des

Salzsauren β-Naphtimidoaethylaethers [39])

wurden 30 g β-Naphtonitril in 15 g absoluten Alkohol und 45 g über Natrium destillierten Aether gelöst und in diese Lösung unter Wasserkühlung etwas mehr als die berechnete Menge troknes Salzsäuregas geleitet. Die Lösung trübte sich anfangs durch ausgeschiedenes Nitril, welches sich jedoch bei

---

[38]) Ernst Richter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 2449, giebt an, nach der Sandmeyerschen Methode 30—35 % Ausbeute erhalten zu haben.

[39]) A. Pinner u. Fr. Klein, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 1485.

fortgesetztem Einleiten von Salzsäure wieder löste. Die klare Flüssigkeit blieb einige Tage in einer Flasche verschlossen stehen. Schon nach einigen Stunden bildete sich eine reichliche Menge von Krystallen und bereits am folgenden Tage war das Ganze zu einem Brei erstarrt. Die Flasche musste darauf zerschlagen werden. Der Inhalt wurde in einer Porzellanschale über Schwefelsäure, festem Natriumhydrat und flüssigem Paraffin aufbewahrt, um die überschüssige Salzsäure und den Aether zu entfernen und jede Feuchtigkeit zu vermeiden.

Nach einigen Tagen wurde der entstandene salzsaure β-Naphtimidoaether mit absolutem Aether gewaschen, noch einige Zeit über Paraffin und Schwefelsäure getrocknet und dann bis zur Weiterverarbeitung in einer gut schliessenden Stöpselflasche aufbewahrt.

Dieser salzsaure Imidoaether bildet warzenförmige undeutliche Krystalle, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Bei Anwendung einer grösseren als der oben angegebenen Quantität Alkohol [40]) krystallisiert derselbe in grossen, wasserklaren, stark lichtbrechenden, anscheinend monoklinen Krystallen. Da beim Erhitzen schon unterhalb des Schmelzpunktes eine Zersetzung in Chloraethyl und β-Naphtoësäureamid stattfindet, so ist sein Schmelzpunkt gleich dem des letzteren, 192°.

Um das Resultat der

2. Einwirkung des Hydrazins auf den β-Naphtimidoaether

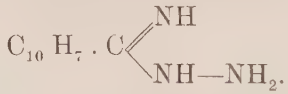
zu studieren, wurden zunächst 18 g fein gepulvertes Hydrazinsulfat mit 72 g 30%iger Kalilauge über-

[40]) Die höher-molekularen Imidoaether sind gegen Alkohol beständiger als die niederen.

gossen und nach dem Abkühlen 30 g salzsaurer β-Naphtimidoaethylaether unter beständigem Schütteln allmählich eingetragen. Nach etwa 15 Minuten wurden 15 g Spiritus hinzugesetzt, um den frei gewordenen Imidoaether in engere Berührung mit dem Hydrazin zu bringen und so die Reaktion zu vollenden. Unter fortgesetztem Schütteln erstarrte die ganze Masse zu einem gelben Brei. Dieser blieb einige Tage stehen und wurde sodann scharf abgesaugt.

Die Untersuchung des alkoholischen Filtrats ergab, dass darin besonders eine Substanz in grösserer Menge enthalten war, nämlich das

β-Naphtenylhydrazidin



Dasselbe befand sich auch in dem festen Rückstande und konnte aus demselben durch Extrahieren mit Aether ausgezogen werden. Es besitzt stark basische Eigenschaften. Es wurde versucht, die freie Base darzustellen, doch ohne Erfolg.

Ein Teil der durch Extraktion mit Aether gewonnenen festen Substanz löste sich zwar in verdünnter Essigsäure und konnte auch daraus durch freie Alkalien als weisse amorphe Masse wieder ausgefällt werden. Indessen war die so gewonnene Substanz sehr unbeständig, sie zersetzte sich unter Abspaltung von Ammoniak in eine stickstoffärmere Substanz vom Smp. 220°.

Die Stickstoffbestimmung lieferte folgende Zahlen: 0,1910 g Substanz gaben 31,5 ccm Stickstoff bei

763,5 mm Druck und 21° Celsius. Daher wurden:

Gefunden:	Berechnet:
	für $C_{10}H_7 . C\begin{cases} NH \\ NH—NH_2 \end{cases}$
18,8 % N	22,58 % N[41]).

Durch kohlensaure Alkalien wurde aus der essigsauren, durch Einleiten von Kohlensäure aus der ätherischen Lösung des β-Naphtenylhydrazidins ein kohlensaures Salz gefällt, vermutlich das β-Naphtenylhydrazidin-carbonat. Auch dieses war nicht beständig. Bereits nach 24 Stunden war sämtliche Kohlensäure entwichen. Versuche, dieses kohlensaure Salz umzukrystallisieren, führten nicht zum Ziel. Ueber ein aus dem letzteren dargestelltes Derivat wird weiter unten berichtet.

Die Darstellung eines Platindoppelsalzes der Base war ebenfalls unmöglich, da dieselbe das Platinchlorid stark reduzierte. Das Vorhandensein derselben wurde daher zunächst durch das Pikrat festgestellt:

Pikrinsaures β-Naphtenylhydrazidin

$$C_{10}H_7 . C\begin{cases} NH \\ NH—NH_2 \end{cases} . C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Dasselbe wurde aus der mit Salzsäure angesäuerten Rohlösung durch wässrige Pikrinsäure gefällt und aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1023 g Substanz gaben 0,1865 g CO_2 und 0,0289 g H_2O.

---

[41]) Weiteres hierüber siehe unter Di-β-naphtenyldihydrazidin.

II. 0,1680 g Substanz gaben 29,3 ccm Stickstoff bei 763,7 mm Druck und 17° Celsius.

Theorie:	Versuche: I	II
$C_{17} = 204 = 49{,}28\,\%$	49,72 %	—
$H_{14} = 14 = 3{,}38$ -	3,13 -	—
$N_6 = 84 = 20{,}29$ -	—	20,34 %
$O_7 = 112 = 27{,}05$ -	—	—

$C_{17}H_{14}N_6O_7 = 414 = 100{,}00\,\%$.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Smp. 202°. ist in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Die Bildung der Base wird durch die folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_{10}H_7 . C\begin{cases} NH \\ OC_2H_5 \end{cases} + NH_2—NH_2$$

$$= C_{10}H_7 . C\begin{cases} NH \\ NH—NH_2 \end{cases} + C_2H_5 . OH.$$

Ausser dem pikrinsauren Salz wurden noch Kondensationsprodukte des β-Naphtenylhydrazidins mit Benzaldehyd und Zimmtaldehyd und Pikrate dieser dargestellt:

Benzyliden- (oder Benzal-) β-naphtenylhydrazidon.

$$C_{10}H_7 . C\begin{cases} NH \\ NH—N = CH . C_6H_5. \end{cases}$$

Dieser Körper entstand beim Schütteln der mittelst Salzsäure angesäuerten, wässrig alkoholischen Rohlösung des β-Naphtenylhydrazidins mit Benzaldehyd nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_7 . C\begin{cases} NH \\ NH—NH_2 \end{cases} + O . CH . C_6H_5$$

$$= C_{10}H_7 . C \begin{cases} NH \\ NH—N = CH . C_6H_5. \end{cases}$$

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1316 g Substanz gaben 0,3830 g CO_2 und 0,0643 g H_2O

II. 0,1352 g Substanz gaben 17,5 ccm Stickstoff bei 750,4 mm Druck und 17° Celsius.

III. 0,1596 g Substanz gaben 21,9 ccm Stickstoff bei 743,8 mm Druck und 20° Celsius.

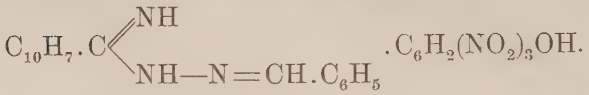
Theorie:	Versuche: I	II	III
C_{18} = 216 = 79,12 %	79,37 %	—	—
H_{15} = 15 = 5,49 -	5,43 -	—	—
N_3 = 42 = 15,38 -	—	14,98 %	15,36 %
$C_{18}H_{15}N_3$ = 273 = 99,99 %.			

Das Benzal-β-naphtenylhydrazidon ist in Wasser fast unlöslich. in Alkohol dagegen sehr leicht löslich; es konnte daher aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Es bildet flache, gelblich gefärbte Nadeln, welche bei 96° schmelzen.

Aus der Mutterlauge konnte durch Wasser noch eine kleine Menge eines zweiten Produktes gefällt werden, welches weiter unten beschrieben wird.

Beide Produkte wurden vollkommen geruchlos, also frei von Benzaldehyd erhalten und beide zeigten beim Kochen mit Salzsäure den Geruch des Benzaldehyds. Beide Körper sind in Salzsäure löslich und können durch Natriumcarbonat ausgefällt werden, beide reduzieren Kupfersalzlösungen. Von dem Hauptprodukt wurde das Pikrat dargestellt:

Pikrinsaures Benzal-β-naphtenylhydrazidon

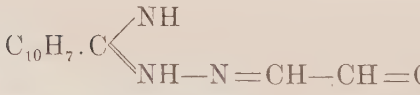


Eine alkoholische Lösung von Benzal-β-naphtenylhydrazidon wurde mit wässriger Pikrinsäure versetzt und der ausgeschiedene Krystallbrei nach dem Absaugen aus verdünntem Spiritus umkrystallisiert. Die Verbindung krystallisiert in gelben verfilzten Nadeln, welche bei 175° schmelzen.

Die Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen: 0,1061 g Substanz gaben 16,4 ccm Stickstoff bei 746,5 mm Druck und 22° Celsius.

Gefunden:	Berechnet.
17,19	16,73.

Cinnamylen-β-naphtenylhydrazidon



Dieses entstand wie das Benzal-β-naphtenylhydrazidon beim Schütteln der salzsauren Lösung des β-Naphtenylhydrazidins mit Cassiaöl. Es schied sich in gelben, flachen Nadeln aus, die mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert und mit Alkohol ausgewaschen wurden, der Zimmtgeruch konnte nicht vollständig beseitigt werden. Die Substanz schmilzt bei 170°.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,0918 g Substanz gaben 0,2702 g CO_2 und 0,0479 g H_2O.

II. 0,0958 g Substanz gaben 12,3 ccm Stickstoff bei 760,1 mm Druck und 24° Celsius.

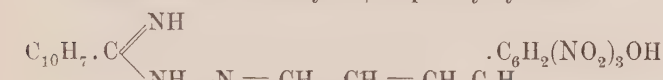
Theorie:		Versuche:	
		I	II
C_{20} = 240	= 80,26 %	80,27 %	—
H_{17} = 17	= 5,69 -	5,79 -	—
N_3 = 42	= 14,05 -	—	14,4 %

$C_{20}H_{17}N_3 = 299 = 100{,}00$ %.

Aus der ersten Mutterlauge krystallisierte noch eine Substanz vom Smp. 110°, welche nicht näher untersucht wurde.

Auch von dem Cinnamylen-β-naphtenylhydrazidon wurde das Pikrat nach der oben angegebenen Methode dargestellt.

Pikrinsaures Cinnamylen-β-naphtenylhydrazidon



Dasselbe ist in Alkohol, Benzol und Aether schwer löslich. Es ist daher zum Umkrystallisieren eine grössere Menge Lösungsmittel erforderlich. Der Körper krystallisiert in gelben Nadeln vom Smp. 180°.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1234 g Substanz gaben 17,6 ccm Stickstoff bei 754,3 mm Druck und 18° Celsius.

Gefunden:	Berechnet:
16,33 % N	15,91 % N.

Nebenher wurde noch eine kleine Menge einer wenig leichter löslichen Verbindung vom Smp. 153° erhalten, deren Stickstoffgehalt ebenfalls bestimmt wurde:

0,0987 g Substanz gaben 11,7 ccm Stickstoff bei 758,1 mm Druck und 17° Celsius.

Gefunden:

13,72 % N.

Iso-di-β-naphtyltriazol

Diese Verbindung entstand bei einem Versuche, das oben erwähnte kohlensaure β-Naphtenylhydrazidin aus Methylalkohol umzukrystallisieren.

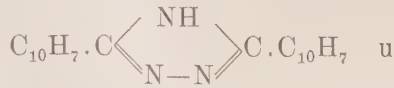
Sie ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1284 g Subst. gaben 0,3887 g CO_2 u. 0,0550 g H_2O
II. 0,1400 „ „ „ 16,5 ccm Stickstoff bei 752,6 mm Druck und 18° Celsius.

	Theorie:	Versuche: I	Versuche: II
C_{22}	= 264 = 82,24 %	82,56 %	—
H_{15}	= 15 = 4,67 -	4,76 -	—
N_3	= 42 = 13,09 -	—	13,4 %
$C_{22}H_{15}N_3$	= 321 = 100,00 %.		

Da sich nun dieses Di-β-naphtyltriazol, auch noch nach wiederholtem Umkrystallisieren, in seinen physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt und Krystallform) von dem weiter unten beschriebenen, bei 222° schmelzenden, unterschied, so muss dasselbe als ein dem anderen isomeres angesehen werden.

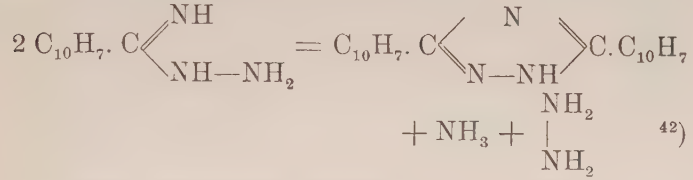
Die Isomerie kann erklärt werden durch die Stellung des an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatoms nach folgenden Formeln:

I.  und

II.

Dem vorliegenden Triazol kommt vermutlich die

letztere unsymmetrische Konstitutionsformel zu, entsprechend der Gleichung:

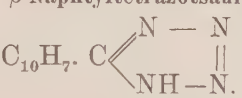


$$2\,C_{10}H_7.\,C\begin{cases}NH\\NH-NH_2\end{cases} = C_{10}H_7.\,C\begin{cases}N\\N-NH\end{cases}C.\,C_{10}H_7 + NH_3 + \begin{matrix}NH_2\\|\\NH_2\end{matrix}$$ [42])

Es ist daher zum Unterschiede von dem symmetrischen Iso-di-β-naphtyltriazol genannt worden.

Das Iso-di-β-naphtyltriazol krystallisiert in schwach braun gefärbten Blättchen, die bei 242° schmelzen.

β-Naphtyltetrazotsäure



$$C_{10}H_7.\,C\begin{cases}N-N\\\quad\;\;\|\\NH-N.\end{cases}$$

Das bei der Darstellung des β-Naphtenylhydrazidins erhaltene Rohprodukt wurde in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und mit einer 36 bis 38 %igen Natriumnitritlösung im Ueberschuss versetzt. Die β-Naphtyltetrazotsäure schied sich sofort in reichlicher Menge aus, so dass das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrte. Da diese Verbindung eine verhältnismässig starke Säure ist, sogar Kohlensäure aus ihren Verbindungen austreibt, so löste sie sich leicht in kohlensauren Alkalien und ihre Reindarstellung bot keine besonderen Schwierigkeiten.

Auch die vom Rohprodukt des β-Naphtenylhydrazidins abgesaugte Mutterlauge konnte auf Tetrazotsäure verarbeitet werden.

Diese ist in Aether, Aceton und Alkohol sehr

[42]) Vermutlich ist das später beschriebene Di-β-naphtenyldihydrazidin ein Zwischenprodukt dieser Reaktion; vergl. unter Dihydrotetrazin.

leicht löslich, kann daher aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Die alkoholische Lösung färbt sich besonders in der Hitze rosa bis dunkelbraun. Man erhält die Säure aus konzentrierteren Lösungen in schwach rosa bis dunkelbraun gefärbten Prismen, welche sich aber trotz ihrer Färbung als rein erwiesen. Aus weniger konzentrierten Lösungen erhält man die Verbindung farblos. Sie schmilzt bei 203° unter Gasentwicklung, und zwar schmelzen die farblosen Krystalle zu einer farblosen Flüssigkeit, während sich die bisher bekannten Tetrazotsäuren (nach Lossen, Pinner und Caro) beim Schmelzen röten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1520 g Substanz gaben 0,3740 g CO_2 und 0,0622 g H_2O.

II. 0,1115 g Substanz gaben 28,0 ccm Stickstoff bei 762,0 mm Druck und 21,5° Celsius.

Theorie:			Versuch:	
			I.	II.
C_{11}	= 132	= 67,35 %	67,10 %	
H_8	= 8	= 4,08 %	4,54 —	
N_4	= 56	= 28,57 %	—	28,59 %
$C_{11}H_8N_4$	= 196	= 100,00 %.		

Salze der β-Naphtyltetrazotsäure.

β-Naphtyltetrazotsaures Ammonium

$$C_{10}H_7 . CN_4H . NH_3.$$

Die Säure wurde in überschüssigem Ammoniak gelöst, filtriert und auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingedampft.

Das Ammoniumsalz krystallisiert in farblosen,

durchsichtigen Blättchen, welche bei 210° unter Zersetzung schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,0906 g Substanz gaben 26,3 ccm Stickstoff bei 21° und 762,2 mm Druck, daher

Gefunden:	Berechnet:
33,30 % N	32,86 % N.

β-Naphtyltetrazotsaures Blei

$Pb(C_{10}H_7 . CN_4)_2$.

Bleiacetatlösung erzeugt in einer nicht zu verdünnten Lösung von β-Naphtyltetrazotsaurem Ammonium einen weissen Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisiert werden kann.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,0712 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,0364 g schwefelsaures Blei, mithin:

Gefunden:	Berechnet:
34,92 % Pb	34,67 % Pb.

Das β-Naphtyltetrazotsaure Blei krystallisiert in farblosen, durchsichtigen, rechtwinkligen Tafeln, welche in der Richtung der einen Kante spaltbar sind und in Prismen zerlegt werden.

In gleicher Weise lässt sich das Cobaltsalz darstellen; dasselbe kann ebenfalls aus heissem Wasser umkrystallisiert werden, wurde jedoch nicht analysiert.

β-Naphtyltetrazotsaures Silber

$C_{10}H_7 . CN_4 . Ag$.

Dieses Salz wurde aus einer alkoholischen Lösung von β-Naphtyltetrazotsäure durch Fällung mittelst wässriger Silbernitratlösung erhalten.

Es ist ein weisses amorphes Pulver, welches

sich am Licht schwach violett färbt und beim Erhitzen verpufft.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1752 g Substanz gaben 0,0632 g Ag, daher:

Gefunden:	Berechnet:
36,07 % Ag	35,64 % Ag.

Doppelsalz von β-Naphtyltetrazotsaurem Kali und Kaliumcarbonat.

Durch plötzliche stärkere Abkühlung einer kalten, nahezu gesättigten Lösung von β-Naphtyltetrazotsäure in Kaliumcarbonatlösung krystallisierte diese Verbindung aus.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,0913 g Substanz gaben 0,0542 g Kaliumsulfat, daher:

Gefunden:	Berechnet für: $C_{10}H_7.CN_4K + 2K_2CO_3$
38,22 % K	38,23 % K.

Das Vorhandensein der Kohlensäure konnte durch Salzsäure nachgewiesen werden.

Ester der β-Naphtyltetrazotsäure.

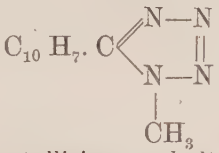
Die Ester wurden nach der von Lossen[43]) für das phenyltetrazotsaure Aethyl angegebenen Methode dargestellt.

1/2 g Natrium wurde in ca. 25—30 g des entsprechenden Alkohols gelöst, die noch warme Natriumalkoholatlösung mit 4 g β-Naphtyltetrazotsäure versetzt, darauf zu der klaren Lösung des β-Naphtyltetrazotsauren Natriums das 1 1/2 bis 2 fache der theoretisch notwendigen Menge des entsprechenden Alkyl-

[43]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 263,101.

jodids gefügt. Das Gemisch wurde 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbade unter allmählicher Steigerung der Temperatur erhitzt. Auf Zusatz von Wasser fielen die Ester sofort aus. Es ist vorteilhaft dem Wasser etwas Natriumcarbonatlösung beizumengen, so dass das Gemisch alkalische Reaktion erhält und freie Tetrazotsäure nicht mitgefällt wird. Die Ausbeute ist quantitativ. Das

β-Naphtyltetrazotsaure Methyl

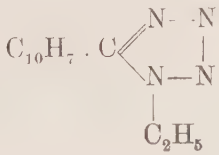


wurde sofort krystallisiert erhalten und konnte aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Es bildet flache Nadeln, welche bei 112° schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1359 g Subst. gaben 0,3498 g CO_2 und 0.0647 g H_2O.
II. 0,1003 „ „ „ 24,1 ccm Stickstoff bei 753,3 mm Druck und 21° Celsius.

	Theorie:		Versuche:	
			I	II
C_{12}	= 144 =	68,57 %	68,68 %	—
H_{10}	= 10 =	4,76 -	5,29 -	—
N_4	= 56 =	26,67 -	—	27,24 %
$C_{12}H_{10}N_4$	= 210 =	100,00 %.		

β-Naphtlytetrazotsaures Aethyl



Beim Ausfällen mit Wasser aus dem ursprünglichen Reaktionsgemisch wurde dieser Ester als ein schweres Oel erhalten, welches nach ca. 24 Stunden erstarrte. Obgleich es sich in Spiritus sehr leicht löste, war es doch vorteilhaft, denselben nicht zu verdünnen, da es nur so beim Erkalten auskrystallisierte, aus stark wasserhaltigen Lösungen dagegen immer ölig ausfiel.

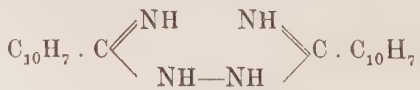
Das β-Naphtyltetrazotsaure Aethyl ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, Essigaether und Petrolaether, krystallisiert in glänzenden Blättchen, welche bei 55° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

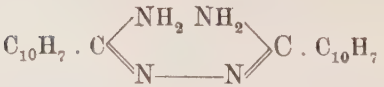
I. 0,1140 g Subst. gaben 0,2885 g CO_2 und 0,0558 g H_2O.
II. 0,1867- - - 40,65ccm Stickstoff bei 762,4mm Druck und 20° Celsius.

	Theorie:	Versuche:	
		I	II
C_{13} = 156 =	69,64 %	69,02 %	—
H_{12} = 12 =	5,36 -	5,43 -	—
N_4 = 56 =	25,00 -	—	24,99 %
$C_{13}H_{12}N_4$ = 224 =	100,00 %.		

Di-β-naphtenylhydrazidin



oder

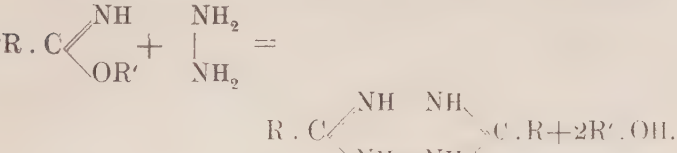


Diese Substanz war die am leichtesten aus dem Reaktionsgemisch von Hydrazin und β-Naphtimidoaether

darstellbare. Sie machte sich durch ihre schöne kanariengelbe Farbe leicht bemerkbar. Die Ausbeute konnte dadurch wesentlich vermehrt werden, dass bei der Darstellung ein Ueberschuss an Imidoaether angewandt wurde.

Um das Di-β-naphtenylhydrazidin zu gewinnen, wurden die festen Anteile des Gemisches nach dem Absaugen mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Rückstand wurde durch Auslaugen mit Aether im Extraktionsapparat und Waschen mit Aceton von anderen Beimengungen befreit und aus Anilin umkrystallisiert. Die Krystalle wurden mit Alkohol gewaschen.

Die Darstellung entspricht folgender Gleichung:



Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

I. 0,1455 g Substanz gaben 0,4174 g CO_2 und 0,0784 g H_2O

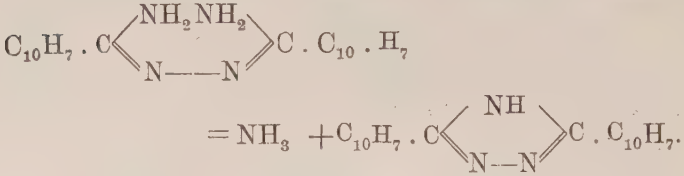
II. 0,0952 g Substanz gaben 13,6 ccm Stickstoff bei 758,8 mm Druck und 20° Celsius.

	Theorie:	Versuche: I	Versuche: II
C_{22} = 264 =	78.10 %	78,24 %	—
H_{18} = 18 =	5,33 -	5,98 -	
N_4 = 56 =	16,57 -	—	16,3 %
$C_{22}H_{18}N_4$ = 338 =	100,00 %		

Das Di-β-naphtenylhydrazidin bildet, aus Anilin umkrystallisiert, gelbe, glänzende Blättchen, welche bei

246° unter Zersetzung schmelzen. Das Zersetzungsprodukt, welches sublimierbar ist und bei 218° schmilzt, ist das weiter unten zu beschreibende Di-β-naphtyltriazol.

Die Zersetzung entspricht folgender Gleichung:



Das Di-β-naphtenylhydrazidin ist unlöslich oder schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie: Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Essigaether, Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Aceton und in verdünnten Säuren.

Ausser der oben beschriebenen Darstellung dieser Verbindung ist noch ihre Bildungsweise aus dem β-Naphtenylhydrazidin durch Abspaltung von Hydrazin bemerkenswert.

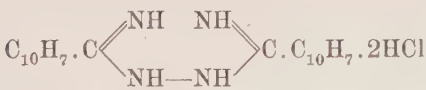
Es ist häufiger beobachtet worden, dass bei Verwendung derselben für β-Naphtenylhydrazidin berechneten Quantitäten β-Naphtimidoaether und Hydrazin eine grössere Menge Di-β-naphtenylhydrazidin erhalten wurde, wenn das Gemisch längere Zeit zusammenblieb, dass dagegen nur geringe Mengen entstanden und das Hauptprodukt β-Naphtenylhydrazidin war, wenn schon nach etwa $^1/_2$ bis 1 Stunde die Weiterverarbeitung erfolgte.

Es wurde versucht eine Acetylverbindung darzustellen. Zu diesem Zwecke wurden $1^1/_2$ g der Substanz mit 3 bis 4 g Natriumacetat und ca 20 ccm Essigsäureanhyrid mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Essigsäureanhydrid wurde dann durch

24stündiges Digerieren mit kaltem Wasser zerstört, mit Sodalösung neutralisiert, der Niederschlag sodann abgesaugt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Essigaether gelang es zwei Produkte zu isolieren. Das eine krystallisierte in farblosen Prismen vom Smp. 222°, das andere zeigte den Schmelzpunkt 187°. Es waren dieses die im folgenden beschriebenen Di-β-naphtenyltriazol und Acetyldi-β-naphtenyltriazol. Die erwartete Acetylverbindung entstand nicht. Was die Konstitution des Di-β-naphtenylhydrazidins anbetrifft, so scheinen die beiden oben angegebenen Formeln tautomer zu sein. Nach der ersteren Formel wäre die Verbindung ein Hydrazokörper, müsste sich daher leicht in den Azokörper überführen lassen. Da dieses nicht der Fall ist, so verhält sie sich Oxydationskörpern gegenüber entsprechend der zweiten Formel. Die Schwierigkeit dagegen bei der Darstellung von Salzen (verdünnte Säuren wirkten auf das Di-β-naphtenylhydrazidin, wie bereits oben erwähnt, nicht ein, konzentrierte konnten zu Triazolbildung führen), die geringe Beständigkeit der Salze gegen Wasser, weist auf die erstere Formel hin, welche die schwach basischen Eigenschaften eher erklärt als die letztere.

Zur Darstellung des

Di-β-naphtenylhydrazidinchlorhydrats



wurde die Base in Aceton, worin sie ein wenig löslich ist, suspendiert, und dann mit wässriger Salzsäure geschüttelt. Das Gemisch blieb ca 1 Stunde stehen. Nach dieser Zeit hatte sich alles umgewandelt, was

man an dem Verschwinden der gelben Blättchen deutlich erkennen konnte. Der Rückstand wurde gut abgesaugt, mit Aceton ausgewaschen, und bei 100 ° getrocknet.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

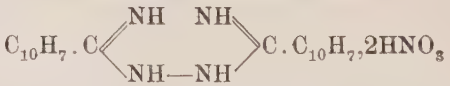
0,1130 g Substanz gaben 0,0776 g AgCl, also

Gefunden:	Berechnet:
16,96 % Cl	17,27 % Cl.

Das Di-β-naphtenylhydrazidin-chlorhydrat ist ein weisses, amorphes Pulver, welches schon durch kaltes Wasser augenblicklich in die Base und Salzsäure zurückverwandelt wird.

Das

Di-β-naphtenylhydrazidinnitrat



wurde in gleicher Weise durch Suspendieren der Base in Aceton und Schütteln mit verdünnter Salpetersäure erhalten.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1377 g Substanz gaben 23,2 ccm Stickstoff bei 744,0 mm Druck und bei 22° Celsius.

Berechnet:	Gefunden:
18,10 % N	18,67 % N.

Das Di-β-naphtenylhydrazidinnitrat ist ebenfalls ein amorphes Pulver, welches durch Wasser zersetzt wird und beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft. Bei 122 ° schmilzt es unter stürmischer Gasentwicklung.

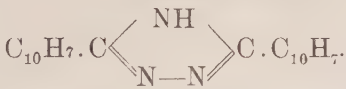
Verhalten des Di-β-naphtenylhydrazidins gegen salpetrige Säure.

Die interessanten Resultate, welche Herr Professor Pinner durch Einwirkung von salpetriger Säure auf

das Dibenzenylhydrazidin erhielt, veranlassten mich auch nach dieser Richtung hin Versuche anzustellen.

Ebensowenig wie Salzsäure in wässriger Lösung auf das Di-β-naphtenylhydrazidin einwirkt, ebensowenig hatte wässrige Nitritlösung Einfluss auf dasselbe. Daher wurde dieses mit etwas mehr als die gleiche Gewichtsmenge Amylnitrit übergossen und dazu etwas mehr als die doppelte Menge 25 %iger Salzsäure gegeben. Das Gemisch blieb einen Tag stehen. Doch wurde nur das Di-β-naphtenylhydrazidinchlorhydrat erhalten, das durch Wasser wieder zerlegt werden konnte. Auch beim Erhitzen des Gemisches wurde kein günstigeres Resultat erzielt.

Di-β-naphtyltriazol.



Kocht man Di-β-naphtenylhydrazidin mehrere Stunden mit Eisessig am Rückflusskühler, setzt zu der heissen Lösung Wasser bis zur beginnenden Fällung, löst sodann wieder durch Erhitzen des Gemisches und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter, so scheidet sich beim Erkalten das Di-β-naphtyltriazol in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 222 ° aus. Dieselben sind sublimierbar, in Alkohol, Essigsäure und Anilin löslich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

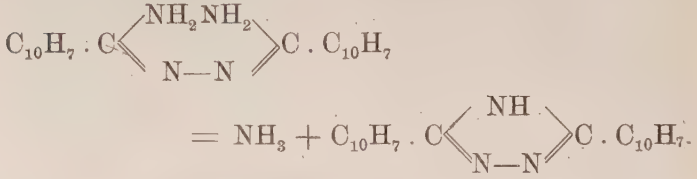
I. 0,1023 g Subst. gaben 0,3103 g CO_2 und 0,0486 g H_2O.

II. 0,1081 - - - 11,8 ccm Stickstoff bei 748,9 mm Druck und 13° Celsius.

III. 0,1265 g Subst. gaben 14,1 ccm Stickstoff bei 763,3 mm Druck und 19° Celsius.

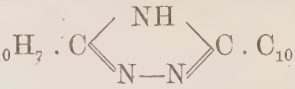
Theorie:		Versuche:		
		I	II	III
C_{22}	= 264 = 82,24 %	82,73 %	—	—
H_{15}	= 15 = 4,67 -	5,27 -	—	—
N_3	= 42 = 13,09 -	—	12,75 %	12,9 %
$C_{22}H_{15}N_3$	= 321 = 100,00 %			

Der Verlauf der Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung erklären:

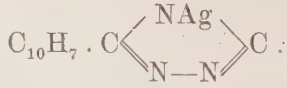


Das Di-β-naphtyltriazol bildet sich auch schon beim Umkrystallisieren des Di-β-naphtenylhydrazidins aus Anilin in kleinen Mengen, bleibt jedoch in Lösung und kann daraus durch Neutralisation des Anilins mit Salzsäure gefällt werden. Seine Entstehung bei dem Versuche, das Di-β-naphtenylhydrazidin zu acetylieren, ist bereits oben erwähnt.

Doppelverbindung von Di-β-naphtyltriazol und Silbernitrat



In der Absicht ein Silbersalz dieses Triazols von der Formel:



darzustellen, um daraus Alkylverbindungen zu gewinnen, säuerte ich die heisse alkoholische Lösung von Di-β-naphtyltriazol mit ein wenig Salpetersäure an

und fügte sogleich wässrige Silbernitratlösung hinzu. Der sofort entstandene weisse Niederschlag wurde abgesaugt und durch Waschen mit Alkohol gereinigt.

Die Verbindung war gegen Luft und Licht auch in der Farbe vollkommen beständig, hatte jedoch nicht die erwartete Zusammensetzung, sondern war eine additionelle Verbindung von Di-β-naphtyltriazol und Silbernitrat oben angegebener Zusammensetzung.

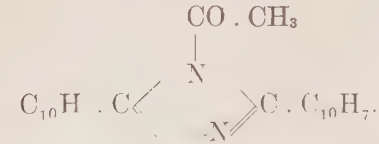
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I, 0,1112 g Substanz gaben 0,0246 g Silber.
II. 0,1570 - - - 0,0341 - -
III. 0,1825 - - - 17,6 ccm Stickstoff bei 757 mm Druck und 16° Celsius, daher:

Gefunden:	Berechnet:
22,11 % Ag 21,72 - -	22,00 % Ag
11,27 - N	11,41 - N.

Ein mit der Analyse gleichzeitig angesetzter und misslungener Versuch zur Darstellung einer Methylverbindung aus dem Silbersalz vermittelst Jodmethyl erwies sich somit als überflüssig.

Acetyl-di-β-naphtyltriazol



1 g Di-β-naphtyltriazol wurde mit $2^1/_2$ g Natriumacetat und 12 ccm Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Essigsäureanhydrid durch Wasser und schliesslich durch Sodalösung zerstört, das Reaktions-

produkt nach dem Absaugen gut ausgewaschen, getrocknet und aus Essigaether umkristallisiert, Smp. 187°.

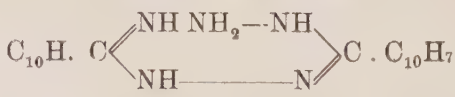
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1028 g Substanz gaben 0,2999 g CO_2 und 0,0431 g H_2O.

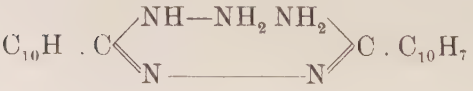
II. 0,1012 g Substanz gaben 10,5 ccm Stickstoff bei 760,8 mm Druck und 20° Celsius.

	Theorie:		Versuche: I	II
C_{24}	= 288 =	79,34%	79,56%	—
H_{17}	= 17 =	4,68 -	4,66 -	—
N_3	= 42 =	11,57 -	—	11,88%
O	= 16 =	4,41 -	—	—
$C_{24}H_{17}N_3O$	= 363 =	100,00%.		

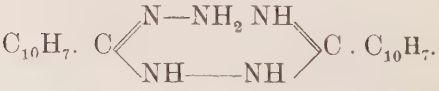
Di-β-naphtenyldihydrazidin



oder



oder



Bei einem später wiederholten Versuche, das freie β-Naphtenylhydrazidin darzustellen, wurde, da dieses in Spiritus sehr leicht löslich ist, dem Reaktionsgemisch eine etwas grössere Menge Spiritus zugesetzt, um möglichst viel zu lösen. Die klare Lösung wurde darauf mit viel Aether und Wasser versetzt. Hierbei schied sich ein flockiger Niederschlag aus, der also

weder im Wasser noch im Aether löslich war. Dieser wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Dabei blieb eine kleine Quantität des in Alkohol unlöslichen Di-β-naphtenylhydrazidins zurück. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz wurde in Form von blassgelben, durchsichtigen, sechsseitigen Blättchen erhalten, die beim Erhitzen auf 140° einen Augenblick erweichen und sich hierbei hellgrün färben. Es scheint, dass die Substanz bei dieser Temperatur schmilzt, aber durch chemische Umwandlung sofort erstarrt. Die hellgrüne Farbe geht schon bei ca 150° in rötlich gelb über, bei 212° schmilzt dieser Körper unter Gasentwicklung zu einer orangeroten Flüssigkeit. In kalter verdünnter Salzsäure ist er wenig löslich, beim Erhitzen wird er sichtlich verändert. Suspendiert man ihn in wenig Aceton, so wird er auf Zusatz von Salzsäure klar gelöst; vermutlich wird er durch das Aceton vor Zersetzung geschützt.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1014 g Substanz gaben 0,2765 g CO_2 und 0,0486 g H_2O.

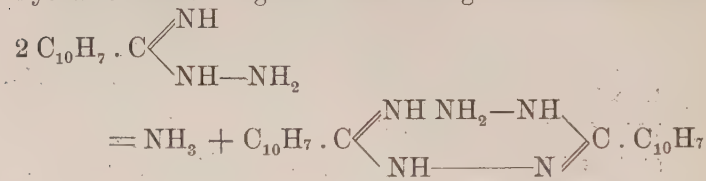
II. 0,1010 g Substanz gaben 17,8 ccm Stickstoff bei 765,6 mm Druck und 18,5° Celsius.

Theorie:		Versuche:	
		I	II
C_{22} = 264 =	74,79 %	74,37 %	—
H_{19} = 19 =	5,38 -	5,36 -	—
N_5 = 70 =	19,83 -	—	20,46 %

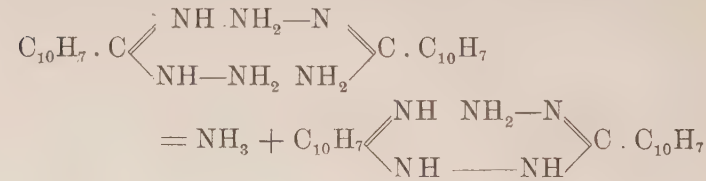
$C_{22}H_{19}N_5$ = 353 = 100,00 %.

Die oben (bei dem Naphtenylhydrazidin) erwähnte Substanz mit 18,8 % Stickstoff war unzweifelhaft ebenfalls das durch Di-β-naphtenyldihydrazidin verunreinigte Di-β-naphtenyldihydrazidin.

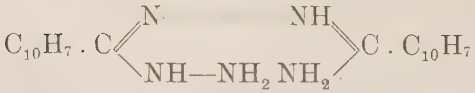
Diese Verbindung kann aus dem β-Naphtenylhydrazidin nach folgenden Gleichungen entstehen:



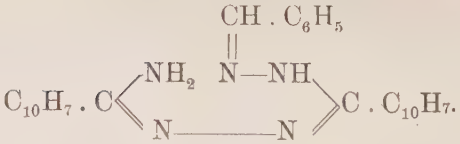
oder, indem das β-naphtenylhydrazidin in zwei tautomeren Formen reagiert:



oder:



Benzal-di-β-naphtenyldihydrazidon



Diesen Körper, welcher bei der Darstellung des Benzal-β-naphtenylhydrazidins als Nebenprodukt erhalten wurde, hielt ich anfangs, da ich das Di-β-naphtenyldihydrazidin noch nicht kannte, für eine dem Benzal-β-naphtenylhydrazidon struktur- oder stereoisomere Verbindung. Nachdem ich indessen das Di-β-naphtenyldihydrazidin erkannt hatte, konnte bei dem um 0,71 % zu hohen Stickstoffgehalt kein Zweifel mehr über die Art der Verbindung

existieren. Die Eigenschaften derselben sind bis auf den Schmelzpunkt denen des Benzal-β-naphtenylhydrazidons vollkommen identisch. Das Benzal-di-β-naphtenyldihydrazidon ist also ebenfalls geruchlos, zeigt beim Kochen mit Salzsäure den Geruch des Benzaldehyds, ist in Salzsäure etwas löslich und kann durch Natriumcarbonat ausgefällt werden und reduziert Kupfersalzlösungen, es schmilzt 49° höher als das Benzal-β-naphtenylhydrazidon, also bei 145°.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

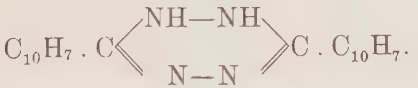
0,0740 g Substanz gaben 10,5 ccm Stickstoff bei 750,5 mm Druck und 20° Celsius.

Gefunden:	Berechnet:
16,09 % N.	15,87 % N.

Aus der folgenden Tabelle ist zu ersehen, dass die Stickstoffbestimmung allein geeignet ist, das Benzal-di-β-naphtenyldihydrazidon von dem Benzal-β-naphtenylhydrazidon zu unterscheiden:

Benzal-β-naphtenylhydrazidon		Benzaldi-β-naphtenyldihydrazidon		Differenz
C_{18}	= 216 = 79,12 %	C_{29}	= 348 = 78,91 %	+ 0,21
H_{15}	= 15 = 5,49 -	H_{23}	= 23 = 5,22 -	+ 0,27
N_3	= 42 = 15,38 -	N_5	= 70 = 15,87 -	— 0,49
$C_{18}H_{15}N_3$	= 273 = 99,99 %	$C_{29}H_{23}N_5$	= 441 = 100,00 %	

Di-β-naphtenyldihydrotetrazin



Ausser dem β-Naphtenylhydrazidin und dem Di-β-naphtenylhydrazidin und dem Di-β-naphtenyldihydra-

zidin wurde in dem Reaktionsgemisch des Hydrazins und des β-Naphtimidoaethers noch eine Substanz, das Di-β-naphtenyldihydrotetrazin. aufgefunden, das sich durch Oxydation an der Luft, vorzugsweise in Acetonlösung, rot färbte. Es wurde aus dem festen Bestandteil des Gemisches, der zuvor mit Aether gewaschen wurde, durch Aceton extrahiert und darauf aus Spiritus unter Zusatz von Zinkstaub und weniger Tropfen Essigsäure umkrystallisiert. Auch durch Eindampfen des alkoholischen Filtrats des Reaktionsgemisches zur Trockne und Extrahieren des Rückstandes konnte dieser Körper gewonnen werden. Wegen der grossen Oxydationsfähigkeit dieses Präparates ist es schwer. dasselbe vollkommen farblos darzustellen.

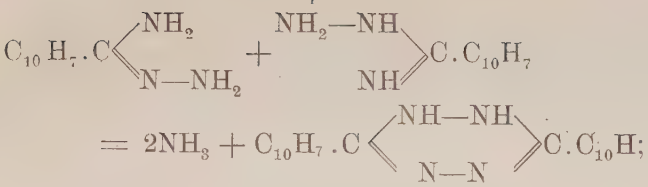
Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1900 g Subst. gab. 0,5460 g CO_2 und 0,0866 g H_2O.
II. 0,1014 - - - 14,0 ccm Stickstoff bei 754.7 mm Druck und 16,5° Celsius.

	Theorie:		Versuche:	
			I	II
C_{22}	= 264 =	78,57 %	78,37 %	—
H_{16}	= 16 =	4,76 -	5,06 -	—
N_4	= 56 =	16,67 -	—	15,94 %
$C_{22}H_{16}N_4$	= 336 =	100,00 %.		

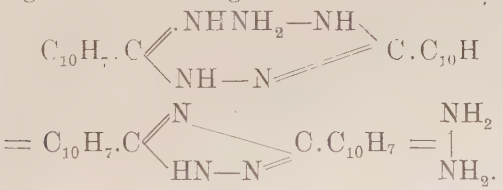
Das Di-β-naphtenyldihydrotetrazin ist leicht löslich in Aceton und Eisessig, weniger in Alkohol und Anilin, nahezu unlöslich in Benzol, krystallisiert in wasserklaren Prismen, die bei 246° schmelzen.

Es entsteht vermutlich aus dem β-Naphtenylhydrazidin durch Abspaltung von Ammoniak, indem dieses in zwei tautomeren Formen reagiert, entsprechend der Gleichung:



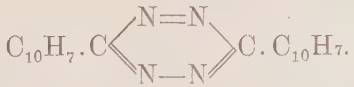
vielleicht ist das Di-β-naphtenyldihydrazidin ein Zwischenprodukt der Reaktion. Indessen ist es ebensowohl möglich, dass das letztere bei seiner Zersetzung das noch nicht analisierte Isodihydrotetrazin bildet.

Auch ist es sehr wahrscheinlich, dass das Iso-di-β-naphtyltriazol aus dieser Verbindung entstanden ist, nach folgender Gleichung:



Im Verlauf meiner Arbeit habe ich das Di-β-naphtenyldihydrazidin zwar mehrmals in Händen gehabt, indessen erst kurz vor Abschluss derselben als solches erkannt, da sein Schmelzpunkt dem des Di-β-naphtenyltriazols sehr nahe liegt und ich es für dieses hielt. Daher stand mir nicht mehr genügend Material zur Verfügung, um die Zersetzung desselben genauer zu studieren.

Di-β-naphtenyltetrazin



Wenngleich die Oxydation des eben beschriebenen Di-β-naphtenyldihydrotetrazins in Acetonlösung schon durch Luftzutritt bewirkt wird, so ist es dennoch zur

vollständigen Ueberführung nötig das Aceton mehrmals nach dem Verdunsten zu erneuern oder im Luftstrom abzudestillieren. Beim Erhitzen mit Eisenchlorid und Salzsäure geht die Oxydation augenblicklich vor sich, jedoch bilden sich dabei harzige Nebenprodukte.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1372 g Substanz gaben 0,3962 g CO_2 und 0,0549 g H_2O.

II. 0,1056 g Substanz gaben 16,0 ccm Stickstoff bei 761,1 mm Druck und 23° Celsius.

	Theorie:			Versuche:	
				I	II
C_{22}	=	264 =	79,04 %	78,75 %	
H_{14}	=	14 =	4,19 -	4,45 -	
N_4	=	56 =	16,77 -	—	17,19 %
$C_{22}H_{14}N_4$	=	334 =	100,00 %.		

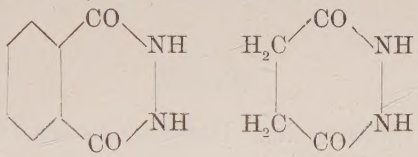
Das Di-β-naphtenyltetrazin ist in Aceton und Essigaether leicht, in Benzol schwerer löslich, es krystallisiert in roten Prismen, die bei 247 ° schmelzen.

Eine kleine Probe dieser Substanz wurde mit Zinkstaub und Eisessig gekocht und filtriert. Aus dem Filtrat krystallisierte eine farblose Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 212 ° liegt und welche durch Eisenchlorid und Salzsäure nicht wieder zurückverwandelt wurde.

Es mag beiläufig auf die Uebereinstimmung der Schmelzpunkte dieser Substanz und des Zersetzungsproduktes des Di-β-naphtenyldihydrazidins aufmerksam gemacht werden.

Bemerkung zu S. 12—13.

Die nach Abfassung dieser Arbeit erschienenen Mitteilungen von Curtius und seinen Mitarbeitern, im Journ. f. prakt. Chem., welche Monohydrazide der Phtal-, Bernstein-, und Maleïnsäure:



mit ebenfalls sauren Eigenschaften dargestellt haben, lassen es unzweifelhaft erscheinen, dass das Dihydrazid der Acetylentetracarbonsäure seine Säurenatur hauptsächlich den Hydrazinresten —NH—NH— verdankt, die von Carbonylen eingeschlossen sind.[44])

---

[44]) Vergl. A. Salomon u. E. Pohl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXVIII 1722.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im Laufe des Sommersemesters 1894 begonnen und im Februar 1895 beendet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Chef und Lehrer, Herrn Prof. Dr. Pinner, auf dessen Anregung und in dessen Privatlaboratorium in der Königl. Tierärztlichen Hochschule zu Berlin diese Arbeit ausgeführt wurde, für seine liebevolle Unterstützung und wohlwollende Fürsorge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch dem früheren Assistenten, meinem Vorgänger, Herrn Dr. Caro danke ich für seine freundlichen Ratschläge.

Inhalt.

Seite

I. Theoretischer Teil.

1. Einleitung — Darstellung der Imidoaether — Verhalten derselben gegen Wärme, Wasser, Säuren, Alkohol und Essigsäureanhydrid 5
2. Diskussion der Konstitutionsformeln der Säureamide, Imidoaether und Imidoacetate (Tautomerie, Isomerie und Desmotropie) 10
3. Verhalten der Imidoaether gegen Ammoniak, Amine und Hydroxylamin 15
4. Verhalten der Imidoaether gegen Phenylhydrazin und Hydrazin 20

II. Experimenteller Teil.

1. Ausgangsmaterial 23
2. Einwirkung des Hydrazins auf den β-Naphtimidoaether 25